

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58048844 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 03 . 83**

(51) Int. Cl

G01N 27/28
G01N 27/46

(21) Application number: **56146730**

(22) Date of filing: **17 . 09 . 81**

(54) ION ACTIVITY MEASURING DEVICE

(57) Abstract:

PURPOSE: To use repeatedly electrodes, by providing opening parts to insert terminal shaped solid reference electrodes into a supporting plate on which an ion selection layer is disposed.

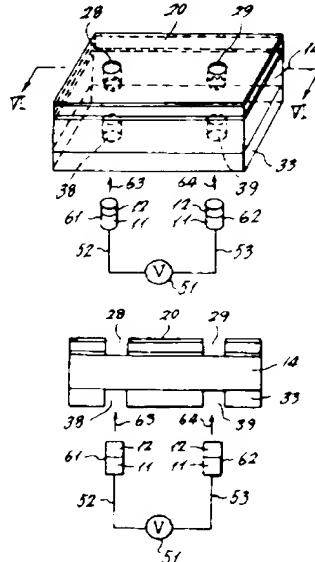
CONSTITUTION: An ion selection layer 14 is provided on a supporting plate 33 having opening parts 38, 39 for inserting two terminals and a bridge 20 formed of a porous member etc. having two liquid holding parts 28, 29 to hold the dripped sample liquid and standard liquid to be tested is provided on this layer 14. Terminals 61, 62 which are brought into contact with the layer 14 at the time of measuring ion density or ion activity, consist of a metallic layer 11 such as Ag and a water insoluble metallic salt layer 12 such as AgCl. In order to measure the ion density or ion activity, an electrometer 51 is connected to the terminals 61, 62 and these terminals are inserted into opening parts 38, 39 of a supporting plate 33 and are brought into contact with the layer 14 and then a sample liquid to be tested and a standard liquid are dripped in the liquid holding parts 28, 29 and both liquid are penetrated into the bridge 20, and the potential difference at the time of

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **SESHIMOTO OSAMU**

contact is measured.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio



⑨ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭58-48844

③ Int. Cl.³
G 01 N 27/28
27/46

識別記号

府内整理番号
7363-2G
7363-2G

④ 公開 昭和58年(1983)3月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

64 イオン活量測定器具

⑤ 特 願 昭56-146730
⑥ 出 願 昭56(1981)9月17日
⑦ 発明者 濑志本修

朝霞市泉木三丁目11番46号富士
写真フィルム株式会社内

⑧ 出願人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地
⑨ 代理人 弁理士 柳田征史 外1名

明細書

1. 発明の名称

イオン活量測定器具

2. 特許請求の範囲

- (1) 端子を挿入するための開口部を有する支持板、この支持板の上に設けられたイオン選択性、および前記支持板の開口部の上方においてこのイオン選択性に液を接触させる手段からなるイオン活量測定器具。
- (2) 前記液を接触させる手段が前記イオン選択性の上で設けられた液ため部であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のイオン活量測定器具。
- (3) 前記液を接触させる手段が前記イオン選択性とは別体で前記イオン選択性の表面に對向して取付けられた支持体上に設けられた液ため部であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のイオン活量測定器具。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、イオン濃度またはイオン活量（イオン活動度）測定用のイオン活量測定器具に関するものであり、さらに詳細には、被検試料液として、水、生物体液（例えば全血、血漿、血清、尿など）、水溶液（例えば酒、ワインやビール、雨水、河川水、上水、工場排水など）のイオン濃度またはイオン活量をボテンシオメトリックに測定するのに有用なイオン濃度またはイオン活量測定用のイオン活量測定器具に関するものである。

本発明のイオン濃度またはイオン活量測定用のイオン活量測定器具における電極とは一般に半導体或は導体と称せられているものと同一の構成のものである。

一般に生物体液中或は水溶液中の K^{+} , Na^{+} , Ca^{2+} , Ce^{3+} , HCO_3^{-} 等の無機イオン濃度またはイオン活量を選択性的に測定することは臨床医学的或は工業的に重要なものであり、そのため簡易式のイオン選択性を用いる方法が

既に述べ、実施されている。

これはいずれも針状(または棒状)の電極を固体液中等に浸漬して測定する形式のものであり、電極の保守、洗浄、コンディショニング等を行う必要があり、専用もしくは被検しやすいなどの欠点を有するもので、實用面において厄介なものでありかつ高価であつた。更に、測定時には、電極ヘッドを毎回カソップ等の容器に入れられた被検試料液に充分に浸漬する必要があるために、数百μl以上の被検試料液を必要とするものであつた。かかる様式イオン選択電極の欠点を鑑みて、支持体上に4層構造の電極を設け、全体をフィルム状に構成した乾式の固体電極が特開昭52-142584号に開示されている。このようなフィルム状の固体イオン選択電極においては、微量(例、5μl～50μl)の被検試料液を該電極の所定位臵に点滴させ測定を行なう形式がとられている。第1図において、従来の4層構造を有するフィルム状固体

- 3 -

イオン選択層14が設けられてなる2層構造のフィルム状固体電極が開示されている。

また、測定するイオンが Na^+ で、電極が金層11として銀、水不溶性金層12として塩化銀の構成の場合には、例えば特開昭55-89741号においてハロゲンイオン透過性の被検層として規定されている、酢酸セルロース、ポリメタアクリル樹脂、ポリアクリル酸、ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート)等の層を前記塩化銀の層に設ければよいが、このようなハロゲンイオン透過性の被検層をも本明細書中においてはイオン選択層といふことにする。

上述の固体電極2個を用いたイオン活量測定器具が米国特許第4,053,381号に開示されている。このイオン活量測定器具は第2図に示すように、第1図に示したフィルム状固体イオン選択電極10,10の2個をフレーム31に電極10,10を互に絶縁した状態で設け、このフィルム状固体イオン選択電極10,

イオン選択電極10の一実施例を示す。図中、支持体19の上には、金層11、水不溶性金層12、塩化銀層13、イオン選択層14の順に構成された4層構造の固体電極が支持されている。好ましい一実施態様としては金層11が銀であり、水不溶性金層12が塩化銀であり、塩化銀層13としては塩化カリウムの親水性有機ポリマー-ペインター分散層である。

次に、上記フィルム状固体電極は4層構造構成に限られるものではなく他の構成の電極をも用いることができる。例えば、特願昭55-92378号においては、第1図で示す塩化銀層13が除かれ、水不溶性金層12上に直接有機物質から成るイオン選択層14を設けている3層構造のフィルム状固体電極が開示されている。さらに特開昭48-82897号には水不溶性金層12、および塩化銀層13の両者が省略され、金層11の上に直接イオン交換物質を含むイオ

- 4 -

10間を多孔性部材等から形成した多孔性プリッジ(以下、単にプリッジという。)20により接続してなるものであり、電位計(または電位表示装置)51がリード線52,53を通して電極10,10のそれぞれの金層11と接続されている。測定の際は電極上に設けられた液だめ部28,29に各々被検試料液と標準溶液を滴下点滴し、前記被検試料液と標準溶液が毛細管現象によりプリッジ20内を浸透し、プリッジ20のほぼ中央にて両液の接触が生じイオン連結が実現したときに、電極10,10間の電位差を電位計51により測定することにより被検試料液中に含まれる被検イオン濃度あるいはイオン活量を測定することができる。

プリッジ20は特開昭55-20499号に開示されているように種々の組成の三層トリラミネットから形成できる。第3図はプリッジ20の断面を示すための第2図のS-S二点鏡頭にそぐ断面概念図である。図示されてい

- 5 -

-268-

- 6 -

るよう(4)プリッジは敵ため部28および29を持つ半たい複合耐片であり、この孔に耐敵41、42の耐敵が配置される。プリッジ20は(a)無孔性の底部支持層22、これは電極に向いている(b)中間多孔性層21および(c)頂部無孔性純水性層24、これは電極から放されている、から構成されている。

このプリッジから電極への被検試料液または標準液の流れ出しによる電極の漏出短絡を防止するため、プリッジは敵ため部28および29の周囲だけは少なくとも電極に対してシールされている。

中間多孔層21の例として多孔性紙、メンブランフィルター、糸、繊物等であり、ここに耐敵41および42が吸収されてイオンの移動とその結果接触が実現される。敵ため部28および29に耐敵層を戴いた場合、敵は孔を透しかつ、頂部層24上に大きな溝を形成し、次いで5秒ないし30秒の間に層21に吸収される。各耐敵からの液体はプリッジ

- 7 -

からなるが、イオンキャリヤーはイオン交換物質、クラウンエーテル化合物または抗生物質(例えばカリウムイオン選択性のものとしてバリノマイシン等)であるがバリノマイシン等のイオンキャリヤーは前記Ag等の金属およびAgCl等の金属塩とともに測定値回収せしめようとすると、回収操作の際にイオンキャリヤーが人体に付着し悪影響を及ぼすそれがあり好ましくない。

従つて、本発明の目的は高価なAg等の金属あるいはAgCl等の金属塩が繰り返し利用することができ、かつイオン選択性物質に接触することなしに高価なAg等の金属、AgCl等の金属塩を容易に回収しうるイオン活量測定器具を提供することにある。

本発明のイオン活量測定器具は、「端子」を挿入するための開口部を有する支持板、この支持板上に設けられたイオン選択性層、および前記支持板の開口部の上方においてこのイオン選択性層に被検液および標準液(標準液)、

のはば中央にて接触が生じイオン連続が実現されるまでプリッジ中に拡がる。また、敵ため部28および29を挿入するのに十分な液が未吸収のまま残存する。

多孔性中間層として好ましい材料のその他の例は特開昭52-142584号に記載されている。

このようなイオン活量測定器具においては、少量の被検試料液および標準液を用いてイオン濃度またはイオン活量測定を行なうことができ、また、測定毎に廃棄されるいわゆる使い捨ての器具であるため、電極の保守、洗浄、コンディショニングを行う必要がなく、扱いが大変容易であるという利点を有するが、反面測定毎に廃棄されるため電極を構成する高価なAg等の金属、AgCl等の金属塩が測定毎に消費されるという欠点、またイオン選択性物質は前述したようにイオン選択性を有する有機化合物(イオンキャリヤー)、キャリヤー溶媒および有機ポリマー・バインダ

- 8 -

または被検液を接触させる手段からなる。ここで「端子」とは少なくともAg等の金属を有したものであり、好ましくはAg等の金属と塩化銀等の前記金属の水不溶性塩の接触した構造の端子(この場合、端子状固体参照電極または端子状固体単極といふ)であり、この端子がイオン選択性層を有するイオン活量測定器具に支持板の開口部より接触せしめられた際、上述した固体イオン選択性層を構成し得るものであればいかなる構造も附される。従つて、Ag等の金属を有した端子を測定時に支持板に設けられた開口部に挿入することにより、端子を繰り返し使用することができ、かつまたイオン選択性層の影響を受けることなくAg等の金属を容易に回収することができるという利点を有する。

以下、本発明のイオン活量測定器具につき詳細に説明する。第4図は本発明のイオン活量測定器具の第1実施態様を示す斜視図であり、第5図は第4図のVI-VI断面図である。

- 9 -

-269-

- 10 -

特開昭58-48844(4)

本実施態様は 2 の端子挿入用の開口部 38, 39 を有する支持板 33 上にイオン選択層 14 を設け、さらにこのイオン選択層 14 上に落下された被検試料並および標準液を保持するための 2 つの触だめ部 28, 29 を有する多孔性部材等から形成されたブリッジ 20 を設けてなる。イオン濃度またはイオン活性測定時にイオン選択層 14 と接触せしめられる端子 61, 62 は金属性端子 11、この金属性端子 11 からなり、水不溶性金属性端子 12 が直接イオン選択層 14 に接触せしめられるようになつてある。端子 61, 62 を形成する具体的な材料としては前述したように金属性端子 11 として Al、水不溶性金属性端子 12 として AgCl 等があげられる。

本実施態様を用いてイオン濃度またはイオン活性の測定を行うためには、電位計 51 のリード線 52, 53 を各々端子 61, 62 の金属性端子 11 に接続し、その後端子 61, 62

をツイスト 3, 64 の方向に移動し、支持板 33 の開口部 38, 39 に挿入し、適当な圧力によりイオン選択層 14 に接続する。その後被検試料並ならびに標準液をブリッジ 20 に設けられた触だめ部 28, 29 に点滴し、両者がブリッジ 20 中を浸透し接触が生じた時に電位計（または電位表示装置）51 で電位差を測定することによりイオン濃度またはイオン活性の測定を行なうことができる。測定終了後は端子 61, 62 を支持板 33 の開口部 38, 39 から取り出し、使用済みのイオン選択層 14 を有するイオン活性測定器具は廃棄される。新たなイオン活性測定を行なう場合は未使用のイオン活性測定器具を前述したのと同じく使用して行なうことができる。

このように、本実施態様においては高価な Ag 等を有する端子が繰り返し使用することができイオン活性測定に要する費用が低減し、さらに予めイオン選択層と金属性端子が分離されているので、容易にイオン選択物質や高価な

- 11 -

- 12 -

Ag 等の金属性を回収することができる。

上述した実施態様においては端子が金属性端子 11 およびこの金属性端子 11 から構成されていたが、水不溶性金属性端子 12 上に被検試料層を設けてよい。

第 6 図は本発明のイオン活性測定器具の第 2 実施態様を示す断面図であるが、本実施態様においては端子 61, 62 が金属性端子 11 から形成されており、金属性端子 11 が直接イオン選択層 14 に接触しうるようになつてある。金属性端子としては Al, Pt, Cu 等が使用することができる。なお測定法は前述第一実施態様と同じである。

第 7 図は本発明のイオン活性測定器具の第 3 実施態様を示す断面図であるが、本実施態様においては端子 61, 62 が針状に形成されており、測定時に針状端子 61, 62 をイオン選択層 14 に差込む方式を取るものである。併せて、イオン選択層 14 の厚さはある程度薄く形成されているのが好ましい。本例

においては端子 61, 62 は金属性端子 11 および水不溶性金属性端子 12 を有しているが第 2 実施態様と同様に金属性端子 11 のみから構成してもよい。

第 8 図は本発明のイオン活性測定器具の第 4 実施態様を示す斜視図、第 9 図は第 8 図の IX-IX 断面図である。

本実施態様においてはブリッジ 20 が支持板 33 中に内蔵せしめられた形態を有しており、イオン選択層 14 が端子挿入用開口部 38, 39 に設けられている。従つて、一般にイオンキャリア溶液を含有したイオン選択層 14 上にブリッジ 20 を接着せしめるのは困難なことであるが、このような困難さは本実施態様においては生じない。

第 10 図は本発明のイオン活性測定器具の第 5 実施態様を示す断面図である。本実施態様においては多孔性部材に KOH 等の離解質を含有せしめた被検試料層 13 を設けたものであり端子 61, 62 が被検試料層 13 に

接触しうるようになつてゐる。なお、端子 61, 62 の形状としては第 7 図に示されるように外状にし、被検試料液 13 を送込む方式を取つてもよいのはもちろんである。

第 1-1 図は本発明のイオン活量測定器具の第 6 実施態様を示す断面図であるが、本実施態様においては、プリッジ 20 が測定時以前にはイオン選択層 14 と分離された形で設けられている。従つて測定時には被検試料液および標準液をイオン選択層 14 上に設けられた被だめ部 28, 29 に滴下した後プリッジ 20 をイオン選択層 14 上に設置せしめることにより被検試料液ならびに標準液のイオン移動を生じせしめ、その後イオン選択層 14 に接触させられた端子 61, 62 のそれぞれの電極端子 11 間の電位差を電位計 51 で読み取る形式が取られる。

本実施態様においては、被検試料液および標準液の被だめ部 28, 29 への点滴時間が異なつてもよいし、さらばプリッジ 20 によ

り被だめ部が密閉させられるので液の蒸発が防止され相対のよい測定が行える利点がある。

第 1-2 図は本発明のイオン活量測定器具の第 7 実施態様を示す断面図である。

本実施態様においては前記第 3 実施態様と同様にイオン選択層 14 とプリッジ 20 が分離された構造を有している。

下方に被だめ部 28, 29 を有するプリッジ 20 を備えた支持体 27 を配し、上方に支持板 33 に取り付けられたイオン選択層 14 がある。

本実施態様においては前記実施態様と同様に、測定時には被だめ部 28, 29 が密閉させられる利点を有するとともに端子 61, 62 が上方よりイオン選択層 14 に圧接される形式を有するので測定が行ないやすいという利点を有する。

第 1-3 図は本発明の第 8 実施態様を示す解説図である。

本実施態様は多数個のプリッジ 20 をフレ

- 16 -

キシブルな支持板 33 上に設けられたイオン選択層 14 に配したイオン活量測定用ファイルム 34 を測定時前かバトローネ状の供給用ハウジング 70 に図に示すように送り出し側軸 71 に巻回した状態で収納し、測定の場合には前記ファイルムの一端を受納用ハウジング 72 内の巻取り軸 73 に巻き戻せしめ、端子 61, 62 上に支持板 33 の開口部 38, 39 が一致するようイオン活量測定用ファイルム 34 を矢印 74 方向に巻取り軸 73 で格送する。端子 61, 62 上に支持板 33 の開口部 63, 64 が位置したならば、被だめ部 28, 29 に被検試料液ならびに標準液をそれぞれ点滴し、その後端子 61, 62 を支持板 33 の開口部 38, 39 を通してイオン選択層 14 に接触せしめることによりイオン濃度またはイオン活量の測定を行なうのである。

一度測定が終了したならば端子 61, 62 を支持板 33 の開口部より引き出し、イオン活量測定用ファイルム 34 を矢印 74 の方向に

転送し、未使用のプリッジが端子 61, 62 の上に位置するようにし、新たなイオン活量測定を行なうことができる。

イオン活量測定用の全てのプリッジ 20 が使用されると、イオン活量測定用ソイルムは受納用ハウジング 72 に納められることになる。

本実施態様においては、測定前はイオン選択層 14 が供給用ハウジング 70 に納められており、測定後においては受納用ハウジング 72 に納められるので、イオン選択層 14 の取り扱いが容易であるとともに測定後の処理も容易である。

さらに本実施態様においては写真機に通常使用されている駆動ワインダーの様なものを使用し、イオン活量測定とイオン活量測定用ファイルム転送を組み合わせてシステム的にすればさらにイオン活量測定が容易に行なうことが可能となる。

なお上記各実施例において、2 対以上の端

子を設け、さらに各々の電極対に対応させて、相異なるイオン選択層を本発明のイオン活量測定器具に設けることにより、一度の点着で相異なるイオンの濃度またはイオン活量を同時に測定することもできる。

第14図は本発明のイオン活量測定器具の第9実施態様を示す断面図であり、イオン濃度またはイオン活量の絶対測定を行なうものである。

本実施態様においては支持板33内部にイオン選択層14が設けられており、上方には一つの液ため部28を有しており、この液ため部28の下方には一つの端子挿入用の開口部38を有している。液ため部28はKCl等を含有した導電塩90により1規定のKCl溶液92に接触しうるようになっており、さらにKCl溶液92には標準電極94が直つておらず、標準電極37と端子61との間に電位差計51が設けられている。従つて、被検試料液を液ため部28に点着後端子61を開口

部38よりイオン濃度層14に接触せしめることにより、イオン濃度またはイオン活量の絶対測定を行うことができる。

以上詳細に説明したように本発明のイオン活量測定器具をイオン濃度またはイオン活量の測定に使用すれば、Ag等の高価な金属を消費する事がないし、さらにイオン選択層に影響されることなしに、Ag等の高価な金属を回収することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は4層構造構造を有するフィルム状固体イオン選択電極の一実施例を示す断面図、

第2図は2個の固体電極を有した従来のイオン測定器具の概略図、

第3図は第2図のS-S断面図、

第4図は本発明のイオン測定器具の第1実施態様の斜視図、

第5図は第4図のVI-VI断面図、

第6図は本発明の第2実施態様の断面図、
第7図は本発明の第3実施態様の断面図、

- 19 -

- 20 -

第8図は本発明の第4実施態様の斜視図、
第9図は第8図のX-X断面図、
第10図は本発明の第5実施態様の断面図、
第11図は本発明の第6実施態様の断面図、
第12図は本発明の第7実施態様の断面図、
第13図は本発明の第8実施態様の断面図、
第14図は本発明の第9実施態様の断面図である。

- 10 …… フィルム状固体イオン選択電極
- 11 …… 金 屬 層 ま た は 銀 層
- 12 …… 水溶性金属塩層または塩化銀層
- 13 …… 参照電極層 14 …… イオン選択層
- 18 …… 電気接続端子部 19 …… 支 持 体
- 20 …… 多孔性プリッジ 21 …… 中間多孔性層
- 22 …… 無孔性の底部支持層 24 …… 頂部無孔性銀水性層
- 27 …… プリッジの支持体
- 28, 29 …… 液ため部（液体試料点着孔）
- 30 …… イオン活量測定器具枠 31 …… 支 持 枠
- 32 …… フレーム
- 33 …… 支持板またはフレキシブル支持板

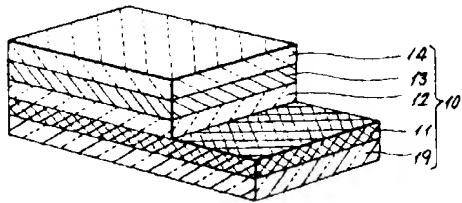
- 34 …… イオン活量測定フィルム
- 38, 39 …… 端子挿入用開口部
- 41, 42 …… 濃 濃 濃
- 51 …… 電位計または電位表示装置
- 52, 53 …… リ ー ド 線
- 61, 62 …… 端 子
- 63, 64 …… 端子の挿入方向を示す矢印
- 70 …… 供給用ハウジング
- 71 …… 送り出し回転軸
- 72 …… 受納用ハウジング
- 73 …… 卷取り軸
- 74 …… イオン活量測定用フィルムの転送方向を示す矢印
- 90 …… 导電塩
- 92 …… 1規定KCl水溶液
- 94 …… 標準電極

- 21 -

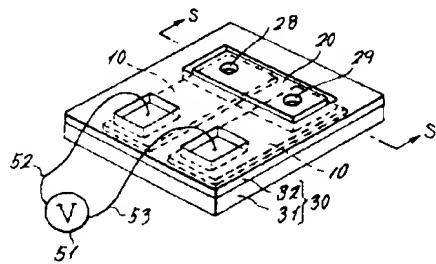
-272-

- 22 -

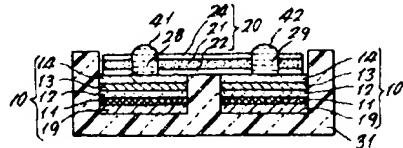
第1図



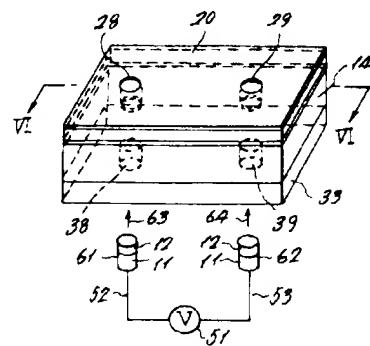
第2図



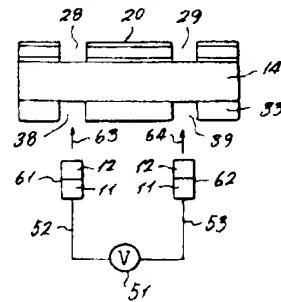
第3図



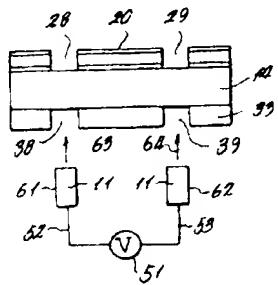
第4図



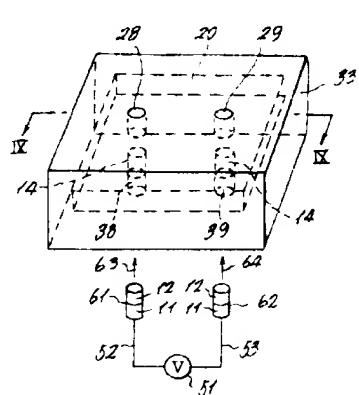
第5図



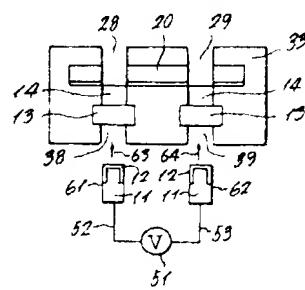
第 6 図



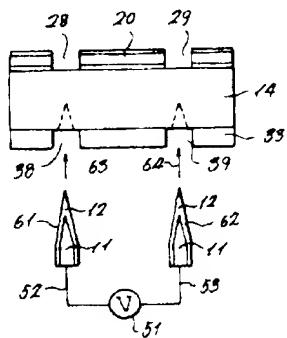
第 8 図



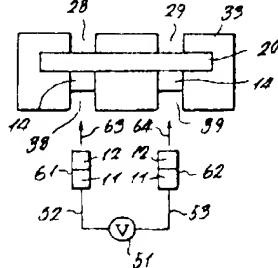
第 10 図



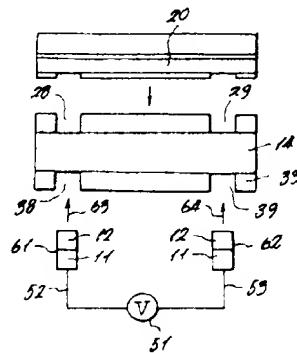
第 7 図



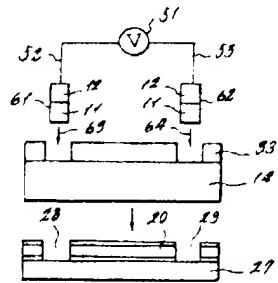
第 9 図



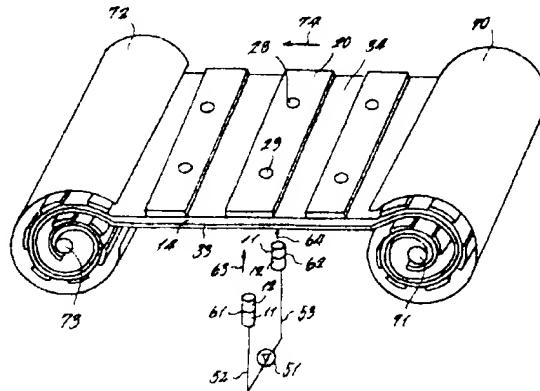
第 11 図



第 12 図



第 13 図



第 14 図

